

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-020333**

(43)Date of publication of application : **23.01.2002**

---

(51)Int.Cl.

**C07C 29/62**

**C07C 31/36**

**// C07B 61/00**

---

(21)Application number : **2000-204446**

(71)Applicant : **TOAGOSEI CO LTD**

(22)Date of filing : **06.07.2000**

(72)Inventor : **SUZUTA TETSUYA  
ISHIKAWA NOBUYUKI  
KURIYAMA AKIRA**

---

### (54) METHOD FOR SUBSTITUTING HYDROXYL GROUP BY CHLORINE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for substituting a hydroxyl group by chlorine of a compound having hydroxymethyl groups by carrying out the reaction at low temperatures.

**SOLUTION:** This method for chlorinating the hydroxyl groups is characterized by reacting the compound (A) represented by the following formula (1)  $R_mC(CH_2OH)_n$  (1) (R denotes a monovalent organic group; m denotes 0, 1 or 2; and n denotes 4, 3 or 2, with the proviso that  $m+n=4$ ) with hydrogen chloride gas in the presence of a 2-8C lower aliphatic carboxylic acid and a metal chloride in the method for chlorinating the hydroxyl group of the compound (A) with the hydrogen chloride gas.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Search Strategy  
(Patent No.)(JP 2002020333)

136:102115

Chlorination of methylopropanes.

Suzuta, Tetsuya; Ishikawa, Nobuyuki; Kuriyama, Akira (Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2002020333 A2 23 Jan 2002, 5 pp. (Japanese). (Japan). CODEN: JKXXAF. CLASS: ICM: C07C029-62. ICS: C07C031-36; C07B061-00. APPLICATION: JP 2000-204446 6 Jul 2000. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 23 (Aliphatic Compounds)

The compds.  $R_mC(CH_2OH)_n$  ( $R$  = monovalent org. group;  $m = 0-2$ ;  $n = 2-4$ ;  $m + n = 4$ ) are chlorinated with gaseous HCl in the presence of  $C_{2-8}$  aliph. carboxylic acids and metal chlorides. Mono chloro-1,1-bis(hydroxymethyl)propane was chlorinated with HCl in the presence of AcOH and  $ZnCl_2$  at  $120^\circ$  for 20 min to give 23.2% 1,1-bis(chloromethyl)-1-hydroxymethylpropane.

#### Keywords

hydroxymethyl compd chlorination carboxylic acid  
metal chloride chlorination hydroxymethylpropane

#### Index Entries

Carboxylic acids, reactions

aliph.; chlorination of hydroxymethyl compds.

Chlorination

Chlorides, reactions

chlorination of hydroxymethyl compds.

5381-54-4

77-85-0

77-99-6

16081-43-9

64-19-7, reactions

79-09-4, reactions

110-15-6, reactions

110-94-1

124-07-2, reactions

1344-67-8

7646-85-7, reactions

7705-08-0, reactions

7758-94-3

10043-52-4, reactions

chlorination of hydroxymethyl compds.

1/1 DWPX - (C) The Thomson Corp.  
 AN - 2002-568602 [61]  
 XA - C2002-161352  
 TI - Chlorination method for hydroxyl group, involves reacting compound of hydroxyl group with hydrogen chloride gas as well as lower aliphatic carboxylic acids and metal chloride  
 DC - E16  
 PA - (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD  
 IN - ISHIKAWA N; KURIYAMA A; SUZUTA T  
 NP - 1  
 NC - 1  
 PN - JP2002020333 A 20020123 DW2002-61 C07C-029/62 Jpn 5p \*  
 AP: 2000JP-0204446 20000706  
 PR - 2000JP-0204446 20000706  
 IC - C07C-029/62; C07B-061/00; C07C-031/36; C07C-029/00; C07C-031/00  
 ICAA- C07C-029/62 [2006-01 A F I R - -]; C07B-061/00 [2006-01 A L I R - -]; C07C-031/36 [2006-01 A L I R - -]  
 ICCA- C07C-029/00 [2006 C F I R - -]; C07B-061/00 [2006 C L I R - -]; C07C-031/00 [2006 C L I R - -]  
 AB - JP2002020333 A  
 NOVELTY: The method involves reacting a compound of a hydroxyl group with hydrogen chloride gas, as well as lower aliphatic carboxylic acid and metal chloride. The carbon number of the carboxylic acid ranges from 2 to 8. The hydrogen chloride gas and compound reaction produces e.g. hydroxymethyl propane. In addition, tri methylol propane or ethane is used as the compound.  
 - USE: For chlorinating compound e.g. tetra methylol propane, tetra methylol ethane, tri methylol propane, tri methylol ethane, di methylol propane, di methylol ethane, of hydroxyl group which contains 1 oxy methyl group.  
 - ADVANTAGE: Enables efficient production of e.g. hydroxymethyl from chlorination process.  
 MC - CPI: E10-C04K E10-E04C E10-E04F E10-H03C4  
 UP - 2002-61

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20333

(P2002-20333A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 C 29/62		C 0 7 C 29/62	4 H 0 0 6
31/36		31/36	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-204446(P2000-204446)

(22)出願日 平成12年7月6日(2000.7.6)

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 鈴木 哲也

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 石川 伸行

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 栗山 晃

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 水酸基の塩素化方法

## (57)【要約】

【課題】本発明の課題は、より低い反応温度で反応を行ない、オキシメチル基を有する化合物の水酸基を塩素化する方法を提供することである。

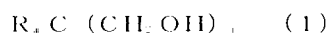
【解決手段】下記式(1)で表される化合物(A)の水酸基を塩化水素ガスにより塩素化する方法において、炭素数が2~8個の低級脂肪族カルボン酸および金属塩化物の存在下に、化合物(A)と塩化水素ガスを反応させることを特徴とする水酸基の塩素化方法。

$$R_nC(CH_2OH)_m \quad (1)$$

(Rは1価の有機基を示し、mは0, 1, 2を示し、nは4, 3, 2を示す。ただし、m+n=4である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される化合物(A)の水酸基を塩化水素ガスにより塩素化する方法において、炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸および金属塩化物の存在下に、化合物(A)と塩化水素ガスを反応させることを特徴とする水酸基の塩素化方法。



(Rは1価の有機基を示し、mは0、1、2を示し、nは4、3、2を示す。ただし、m+n=4である。)

【請求項2】前記化合物(A)がトリメチロールフロバンまたはトリメチロールエタンである請求項1記載の水酸基の塩素化方法。

【請求項3】金属塩化物が、塩化亜鉛、塩化第1鉄、塩化第2鉄または塩化カルシウムである請求項1または請求項2記載の水酸基の塩素化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキシメチル基を有する化合物の水酸基を、塩化水素ガスにより塩素化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】トリメチロールフロバン(以下、「TMP」という。)と塩化水素ガスとを反応させ、TMPの水酸基を塩素化させて、1、1-ビス(クロロメチル)-1-ヒドロキシメチルフロバン(以下、「BCP」という。)を製造する方法として、キシレン溶媒中、100℃～200℃の加熱条件において、炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸を0.01～0.2モル存在させて、塩化水素ガスを供給し、生成する水を留出させながら反応させる方法が知られている(特開平10-139700号公報)。しかしながら、前記方法では、反応時間が長くなり、また、反応温度が高いためにそれに耐える材質を使用する必要があり、そのため反応装置のコストが高くなるなどの問題があり、工業的方法としては、まだ改良の余地がある。

## 【0003】

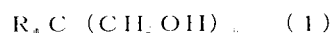
【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、より低い反応温度で反応を行ない、収率よく、オキシメチル基を有する化合物の水酸基を塩素化する方法を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、TMPと塩化水素ガスの反応において、酢酸等の炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸と共に、塩化亜鉛などの金属塩化物を共存させることにより、従来の方法より、反応速度を向上させることができ、かつ、BCPを効率良く製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は下記式(1)で表される化合物(A)の水酸基を塩化水素ガスにより塩素化す

る方法において、炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸および金属塩化物の存在下に、化合物(A)と塩化水素ガスを反応させることを特徴とする水酸基の塩素化方法である。



(Rは1価の有機基を示し、mは0、1、2を示し、nは4、3、2を示す。ただし、m+n=4である。)

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明における前記式(1)で表される化合物(A)は、オキシメチル基を少なくとも1個有する化合物であり、例えば、テトラメチロールフロバン、テトラメチロールエタン、トリメチロールフロバン、トリメチロールエタン、ジメチロールフロバンおよびジメチロールエタンなどが挙げられ、これらの中でも、原料の入手の容易さおよび反応性の面より、トリメチロールフロバンおよびトリメチロールエタンが好ましい。

【0007】本発明における炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸およびイソ吉草酸、コハク酸、グルタル酸などが挙げられるが、これらの中でも、入手し易さおよび工業的な取扱い易さの面から酢酸およびプロピオン酸が好ましい。炭素数が9個以上の脂肪族カルボン酸の場合は、触媒重量あたりの添加効果が悪くなる。前記炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸の使用量は、化合物(A)1.0モル当たり0.01～0.5モルであることが好ましい。0.01モル未満であると、十分な反応速度が得られず、一方、0.5モルを越えても反応速度が増加せず、逆に、目的とする塩素化物のエステル体の生成量が増加する。これらのエステル体は蒸留などの手段により分離回収して原料として再使用できるものの、再使用のため循環量が多くなり経済的でない。

【0008】本発明における金属塩化物としては、塩化亜鉛、塩化第1鉄、塩化第2鉄、塩化カルシウム、塩化銅および塩化ニッケルなどが挙げられるが、これらの中でも、反応性の面で、塩化亜鉛、塩化第1鉄、塩化第2鉄および塩化カルシウムが好ましい。前記金属塩化物の使用量は、化合物(A)1.0モルあたり0.001～0.5モルであることが好ましい。0.001モル未満であると、十分な反応速度が得られず、一方、0.5モルを越えても反応速度が増加せず、逆に副生成物の増加等が見られる。なお、本発明においては、金属塩化物を金属水酸化物等の形態で反応に供給しても良く、発生する塩化水素ガスにより、供給した金属水酸化物は金属塩化物となって反応する。

【0009】本発明の製造方法は、化合物(A)、前記炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸および金属塩化物の混合液に、塩化水素ガスを連続的に供給し、生成する水を反応系内から留去させながら反応を行うことが

好適である。従って、生成する水が留去する温度および圧力条件で反応を行うことが望ましく、好適な温度は50℃～250℃、更に好ましくは100～200℃である。50℃より低い温度では十分な反応速度が得られるとは言えず、一方、250℃を超える温度ではポリマー状物質などの副生物が増加する恐れがある。また、塩化水素ガスの供給速度および供給量については、未反応の塩化水素ガスが再使用が可能なため、何等制限されるものではないが、一般的には、化合物 (A) 1.0モルに対して、塩化水素ガスを1.0～10.0モル供給することが好ましい。

【0010】前記反応において、反応に用いる原料および反応生成物に対して不活性な化合物を反応溶媒として用いることができる。反応溶媒としては、上記のように水と共沸組成物を形成する化合物が適しており、それらのうちアルコール類とエステル類を除く有機化合物が特に適しており、その使用によって水の留出が容易となり、反応を円滑に行うことができる。好適な反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、1,2-ジクロロエタンおよびテトラクロロエチレンなどが挙げられる。なお、アルコール類およびエステル類は反応の進行を阻害する恐れがある。反応溶媒の量としては、反応器内における原料および反応生成物の合計1.0重量部に対して0.1～100重量部が好ましく、さらに好ましくは0.25～40重量部である。100重量部を越えると、単位容積あたりの収量の低下および反応溶媒の回収にかかるエネルギーの増大などの面で経済的とは言えず、一方、0.1重量部より少ない量では、反応溶媒を用いる効果が発現され

るとは言えない。

【0011】本発明の製造方法は回分式、半回分式および連続式いずれの方式でも行うことができる。回分式では、化合物 (A)、低級脂肪族カルボン酸、金属塩化物および必要に応じ反応溶媒を反応器に仕込み、次いで、

$$\text{BCP類生成率 (\%)} = (\text{BCP} + \text{BCPE}) / (\text{MCP} + \text{MCPE} + \text{BCP} + \text{BCPE}) \quad (2)$$

なお、原料としてMCPを用いたのは、トリメチロールプロパン (以下、TMPという) を原料にするとMCPと1,1-ビス (クロロメチル) -1-ヒドロキシメチルプロパン (以下、BCPという) が生成するために、反応速度の解析が複雑になるためであり、TMPを原料にしても同様の結果が得られる。

【0014】実施例2～実施例10

炭素数が2～8個の低級脂肪族カルボン酸および金属塩

塩化水素ガスを供給し、生成する水を反応系内から留去させながら反応を行い、所定量の水が留出したら反応を終了させる。一方、連続式では、化合物 (A)、低級脂肪族カルボン酸、金属塩化物、必要に応じて反応溶媒および塩化水素ガスを反応器に連続的に供給し、生成する水を留去させながら反応を行い、原料の供給量に応じて、反応液を抜き出せばよい。また、反応器としては、槽型、管型あるいは反応液と塩化水素ガスを向流あるいは並流接触させる塔型 (充填物を詰めてもよい) などを用いることができる。

【0012】前記製造方法で得られた反応液は、必要に応じて使用した反応溶媒、原料の化合物 (A) ならびに生成物である塩素化物およびそれらのエステル体などの混合液であり、蒸留などの操作によって、目的物の塩素化物を分離精製できる。なお、回収された化合物

(A)、反応溶媒および前記エステル体は反応器にリサイクルさせて再使用できる。

【0013】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明する。

実施例1

吹き込み管付きの30mLの容器に、0.066モルのモノクロロ-1,1-ビス (ヒドロキシメチル) フロパン (以下、MCPという)、0.01モルの酢酸および1.0g (0.007モル) の塩化亜鉛を仕込み、120℃のオイルバスに20分静置し加温した後、塩化水素ガスを2.0モル/時間の供給量で供給し、20分間反応させた。反応終了後、反応液組成をガスクロマトグラフィにより分析し、1,1-ビス (クロロメチル) -1-ヒドロキシメチルフロパン (以下、BCPという) の生成率を下記式 (2) により求め、BCPの収率は23.2%であった。なお、下記式 (2) において、%は全てモル基準であり、BCPEはBCPのエステル体を示す。

化物の種類を表1のとおり代えた以外は、実施例1と同様な反応を行い、実施例1と同様にBCPの収率を計算した。なお、コハク酸とグルタル酸を用いた系では、そのエステル体はガスクロマトグラフィで検出されないため、BCPとMCPからその生成率を求めた。

【0015】

【表1】

	カルボン酸の種類	金属塩化物の種類	B C P 類の生成率 (%)
実施例 2	プロピオン酸	塩化亜鉛	2 7 . 6
実施例 3	オクタン酸	塩化亜鉛	2 7 . 3
実施例 4	コハク酸	塩化亜鉛	3 0 . 2
実施例 5	グルタル酸	塩化亜鉛	3 4 . 4
実施例 6	酢酸	塩化第 2 鉄	1 4 . 4
実施例 7	グルタル酸	塩化第 2 鉄	2 1 . 1
実施例 8	コハク酸	塩化銅	8 . 0
実施例 9	グルタル酸	塩化銅	1 1 . 4
実施例 1 0	酢酸	塩化カルシウム	1 3 . 7
比較例 1	酢酸	なし	9 . 9
比較例 2	プロピオン酸	なし	1 1 . 1
比較例 3	オクタン酸	なし	1 1 . 5
比較例 4	コハク酸	なし	3 . 8
比較例 5	グルタル酸	なし	6 . 7
比較例 6	なし	塩化亜鉛	1 . 2

#### 【 0 0 1 6 】 比較例 1 ～ 6

比較例 1 ～ 5 は、金属塩化物を用いなかった以外は、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。なお、比較例 4 および 5 は、カルボン酸類の添加量を 0 . 0 3 3 モルとした。また、比較例 6 は、カルボン酸を用いなかった以外は、実施例 1 と同じ条件で反応の行なった。比較例 1 ～ 6 の結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 1 7 】 実施例 1 1

直径 5 c m、高さ 3 0 c m のセハラブルの 4 ツリフラスコに、1 . 1 モルの TMP、0 . 2 2 モルの氷酢酸および反応溶媒として m-キシレンを 3 8 . 7 m l 仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、常圧下で還流状態になる約 1 4 0 ℃ まで加熱し、塩化水素ガスを 2 . 2 モル／時間の供給量で供給し、反応を開始した。その後も攪拌しながら、還流状態を維持すべく、徐々に温度上昇させながら、水および m-キシレンを留出させ、液々分離した後、キシレン層のみを反応器に戻しながら、4 時間反応を行った。反応終了後、反応液を少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィにより、反応液組成を求めた。その結果を、表 2 に示す。

#### 【 0 0 1 8 】 実施例 1 2

氷酢酸を 0 . 1 1 モルのグルタル酸に変更し、塩化水素ガスを 3 . 3 モル／時間の供給量で供給した以外は、実施例 1 1 と同様に反応を行った。B C P の選択率、収率に関しては、B C P のグルタル酸エステルがガスクロで検出されないため、その分は、B C P 類選択率、収率の計算に含まれていない。その結果を、表 2 に記載する。

#### 【 0 0 1 9 】 実施例 1 3

氷酢酸の添加量を 0 . 1 1 モルに変更し、塩化水素ガスを 3 . 3 モル／時間の供給量で供給し、原料を MC P 1 . 1 モルにし、反応温度を 1 6 0 ℃ にした以外は、実施例 1 1 と同様に 2 時間反応を行った。その結果を、表 2 に記載する。

#### 【 0 0 2 0 】 実施例 1 4

氷酢酸の添加量を 0 . 5 5 モルに変更し、塩化亜鉛の添

加量を 2 g にした以外は、実施例 1 1 と同様に 5 時間反応を行った。その結果を、表 2 に記載する。

#### 【 0 0 2 1 】 比較例 6

TMP を 1 . 2 0 モルにし、氷酢酸の添加量を 0 . 3 モルに変更し、金属塩化物を用いずに、塩化水素ガスを 1 . 8 モル／時間の供給量で供給し、反応温度を 1 6 5 ℃ にした以外は、実施例 1 1 と同様に 8 時間反応を行った。その結果を表 2 に記載する。

#### 【 0 0 2 2 】 比較例 7

原料を MC P 1 . 2 5 モルにし、氷酢酸の添加量を 0 . 3 1 モルに変更し、塩化水素ガスを 2 . 5 モル／時間の供給量で供給し、反応温度を 1 6 5 ℃ にした以外は、実施例 1 1 と同様に 5 時間反応を行った。その結果を、表 2 に記載する。

#### 【 0 0 2 3 】 比較例 8

原料を MC P 1 . 0 モルにし、氷酢酸の添加量を 0 . 2 5 モルに変更し、H C l 量を 1 . 5 モル／時間の供給量で供給し、反応温度を 1 5 0 ℃ にした以外は、実施例 1 1 と同様に 8 時間反応を行った。その結果を、表 2 に記載する。

【 0 0 2 4 】 なお、TMP の転化率および生成物の選択率は以下の式により算出した。下記式において、% は全てモル基準である。また、下記式における B C P E は B C P のエステル体、MC P E は MC P のエステル体を示す。

原料類転化率 (%) = ( ( 1 - 未反応 TMP - 生成 MC P - 生成 MC P E ) / 仕込み TMP ) × 1 0 0

B C P 類選択率 (%) = ( 生成 B C P + 生成 B C P E ) ÷ ( 仕込み TMP - 未反応 TMP - 生成 MC P - 生成 MC P E ) × 1 0 0

B C P 類収率 (%) = ( 生成 B C P + 生成 B C P E ) ÷ 仕込み TMP × 1 0 0

#### 【 0 0 2 5 】

#### 【 表 2 】

	TMP 仕込量 (mol)	反応温度 (℃)	塩化水素ガス 供給量 (mol/Hr)	反応時間 (Hr)	カルボン酸/TMP (モル比)	塩化亜鉛 (g)	原料類 転化率 (%)	BCP類 選択率 (%)	BCP類 収 率 (%)
実施例 11	1.1	140	2.2	4	酢酸 0.2	10	97.9	62.6	61.3
実施例 12	1.1	140	3.3	4	グルタル酸 0.1	10	98.7	46.1	45.5
実施例 13	MCP 1.1	160	3.3	2	酢酸 0.1	10	98.0	72.1	70.7
実施例 14	1.1	140	2.2	5	酢酸 0.5	2	91.6	82.2	75.4
比較例 6	1.2	165	1.8	8	酢酸 0.25	なし	97.2	91.0	88.5
比較例 7	1.25	165	2.5	5	酢酸 0.25	なし	93.6	97.4	91.1
比較例 8	1.0	150	1.5	8	酢酸 0.25	なし	86.9	91.7	79.7

## 【 0 0 2 6 】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、低い反応温度で収率よく、オキシメチル基を有する化合物（A）の 20  
水酸基を塩素化することができ、例えば、トリメチロー

ルフロパンおよび塩化水素ガスを原料として、1，1ー  
ビス（クロロメチル）ー1ーヒドロキシメチルフロパン  
を、収率よく製造することができるなど、本発明の製造  
方法の工業的な利用価値は大きい。

フロントページの続き

下 ターム(参考) 4H006 AA02 AC41 BA06 BA07 BA19  
BA37 BE01 FE11  
4H039 CA50 CD30



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002020333 A**(43) Date of publication of application: **23.01.02**

(51) Int. Cl.

**C07C 29/62**  
**C07C 31/36**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **2000204446**(22) Date of filing: **06.07.00**(71) Applicant: **TOAGOSEI CO LTD**

(72) Inventor: **SUZUTA TETSUYA**  
**ISHIKAWA NOBUYUKI**  
**KURIYAMA AKIRA**

(54) **METHOD FOR SUBSTITUTING HYDROXYL GROUP BY CHLORINE**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for substituting a hydroxyl group by chlorine of a compound having hydroxymethyl groups by carrying out the reaction at low temperatures.

**SOLUTION:** This method for chlorinating the hydroxyl groups is characterized by reacting the compound (A)

represented by the following formula (1)  $R_mC(CH_2OH)_n$   
 (1) (R denotes a monovalent organic group; m denotes 0, 1 or 2; and n denotes 4, 3 or 2, with the proviso that  $m+n=4$ ) with hydrogen chloride gas in the presence of a 2-8C lower aliphatic carboxylic acid and a metal chloride in the method for chlorinating the hydroxyl group of the compound (A) with the hydrogen chloride gas.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO